

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-270366

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl.

H01G 4/30
C04B 35/46
H01B 3/12
H01G 4/12
H01G 4/12
H01G 4/12

(21)Application number : 08-078006

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 29.03.1996

(72)Inventor : KANEUCHI AKIHIRO
FUJIOKA YOSHIHIRO

(54) MULTILAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer capacitor wherein dielectric constant is high, insulating property is excellent, the change ratio of electrostatic capacity with temperature is small in a wide temperature range, dielectric loss tangent is small, high temperature load life is long, and economical performance is extremely high.

SOLUTION: A multilayer capacitor is constituted by alternately laminating dielectric layers, wherein BaTiO₃ is used as main component and Si, rare earth elements, and alkaline earth metal elements are contained, and inner part electrode layers whose main component is Ni. The dielectric layers are composed of crystal particles whose main component is BaTiO₃ and grain boundaries between the crystal particles. Grain boundaries of 80% or more out of the whole number of grain boundaries on a rupture surface of the dielectric layer contain Si, rare earth elements, alkaline earth metal elements and oxygen, and are noncrystalline.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3389408

[Date of registration] 17.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 7 0 3 6 6

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|---------|----------------------|----------------|
| H 0 1 G 4/30 | 3 0 1 | | H 0 1 G 4/30 3 0 1 E | |
| C 0 4 B 35/46 | | | H 0 1 B 3/12 3 0 3 | |
| H 0 1 B 3/12 | 3 0 3 | | H 0 1 G 4/12 3 2 2 | |
| H 0 1 G 4/12 | 3 2 2 | | 3 4 9 | |
| | 3 4 9 | | 3 5 8 | |
| 審査請求 | 未請求 | 請求項の数 1 | O L | (全 6 頁) 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願平8-78006

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 金内 明宏

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 藤岡 芳博

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 積層型コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 高い比誘電率と優れた絶縁性を有し、かつ静電容量の温度変化率が広い温度範囲にわたって小さく、誘電正接が小さく、高温負荷寿命が長い極めて経済性の高い積層型コンデンサを提供する。

【解決手段】 BaTiO₃ を主成分とし、Si、希土類元素およびアルカリ土類金属元素を含有する誘電体層と、Niを主成分とする内部電極層とを交互に積層してなる積層型コンデンサであって、前記誘電体層が、BaTiO₃ を主成分とする結晶粒子と、該結晶粒子間の粒界とからなり、前記誘電体層の破断面における全粒界個数のうち80%以上の粒界が、Si、希土類元素、アルカリ土類金属元素および酸素を含む非晶質であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】BaTiO₃を主成分とし、Si、希土類元素およびアルカリ土類金属元素を含有する誘電体層と、Niを主成分とする内部電極層とを交互に積層してなる積層型コンデンサであって、前記誘電体層が、BaTiO₃を主成分とする結晶粒子と、該結晶粒子間の粒界とからなり、前記誘電体層の破断面における全粒界個数のうち80%以上の粒界が、Si、希土類元素、アルカリ土類金属元素および酸素を含む非晶質からなることを特徴とする積層型コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、BaTiO₃を主成分とし、Si、希土類元素およびアルカリ土類金属元素を含有する誘電体層と、Niを主成分とする内部電極層とを交互に積層してなる積層型コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来技術】従来、一般に積層型磁器コンデンサは、表面に内部電極ペーストが塗布されたBaTiO₃を主成分とする誘電体グリーンシートを複数枚積層するとともに、各シートの内部電極を交互に並列に一对の外部接続用電極に接続し、これを焼結一体化することにより形成されている。このような積層型磁器コンデンサは、近年のエレクトロニクスの発展に伴い電子部品の小型化が急速に進行し、広範な電子回路に使用されるようになってきている。

【0003】しかしながら、従来のBaTiO₃を主成分とする誘電体材料は高温で焼結する必要がある、内部電極は誘電体の焼結温度にて溶融することなく、かつ酸化することがない高価な貴金属であるパラジウム（融点1555℃）またはその合金が使用され、特に静電容量が大きいものでは内部電極枚数が大となってコスト高となるという問題があった。従って、従来の積層型コンデンサでは容積効率が高く、誘電特性に優れ、かつ高信頼性であるにも拘らず価格面がその発展に大きな障害となっていた。

【0004】そこで、近年、内部電極として安価な卑金属、例えばニッケルを使用することが試みられている。しかしながら、ニッケルなどの卑金属を内部電極として使用すると、チタン酸バリウム（BaTiO₃）等からなる誘電体と卑金属内部電極とを同時焼結する際、前記卑金属が酸化することなく金属膜として焼結する条件はNi/NiOの平衡酸素分圧が1300℃において約0.03Paであるから、それ以下の酸素分圧でなければならず、この場合BaTiO₃またはその固溶体からなる誘電体は、一般に前記の酸素分圧下では還元されてしまつて絶縁性を失い、その結果、積層型磁器コンデンサとしての実用的な誘電特性が得られなくなるという欠点を有していた。

【0005】一方、ニッケルなどの内部電極を有する積層型コンデンサとして使用できる非還元性誘電体磁器組成物として、チタン酸バリウム固溶体（Ba, Ca, Sr）TiO₃において、塩基性酸化物である（Ba, Ca, Sr）Oを酸性酸化物であるTiO₂に対して化学量論比より過剰としたのが、特公昭57-42588号公報等において提案されている。

【0006】これは一般に、ABO₃型結晶においては、酸素八面体（ペロブスカイト）構造の中心に位置するBイオンに対して、Bイオンより大きい酸素に対して12配位をとるAイオンが化学量論比より過剰である場合、結晶格子が酸素原子を強く引きつけ、還元され難いことが知られており、前記公報に記載された発明は、この化学量論比のずれに立脚し、誘電体の非還元性を向上させたものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記公報に記載された誘電体磁器組成物を積層型コンデンサとして用いた場合、高温負荷寿命が短いという欠点を有していた。また、静電容量の温度変化率が大きく、誘電特性が低下するという欠点を有していた。

【0008】本発明は、高い比誘電率と優れた絶縁性を有し、かつ静電容量の温度変化率が広い温度範囲にわたって小さく、誘電正接が小さく、高温負荷寿命が長い極めて経済性の高い積層型コンデンサを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の積層型コンデンサは、BaTiO₃を主成分とし、Si、希土類元素およびアルカリ土類金属元素を含有する誘電体層と、Niを主成分とする内部電極層とを交互に積層してなる積層型コンデンサであって、前記誘電体層が、BaTiO₃を主成分とした結晶粒子と、該結晶粒子間の粒界とからなり、前記誘電体層の破断面における全粒界個数のうち80%以上の粒界が、Si、希土類元素、アルカリ土類金属元素および酸素を含む非晶質からなることを特徴とする。

【0010】

【作用】本発明者等は、非還元性誘電体磁器の高温負荷寿命の劣化の機構を研究した結果、高温負荷時に絶縁抵抗が劣化して寿命が短くなること、この絶縁抵抗の劣化は、酸素空孔の移動、偏在による電子濃度の増加によることを見出し、本発明に至った。

【0011】即ち、本発明の積層型コンデンサでは、誘電体層の破断面における全粒界個数のうち80%以上の粒界を、Si、希土類元素、アルカリ土類金属元素および酸素を含む非晶質から構成したので、磁器中の酸素空孔濃度を減少させ、高温負荷時の酸素空孔の移動を抑制することにより、高温負荷寿命が長い積層型コンデンサを提供できる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の積層型コンデンサは、誘電体層が、BaTiO₃を主成分とした結晶粒子と、該結晶粒子間の粒界とからなり、誘電体層の破断面における全粒界個数のうち80%以上の粒界が、Si、希土類元素、アルカリ土類金属元素および酸素を含む非晶質からなるものである。

【0013】ここで、誘電体層は、BaTiO₃を主成分とし、Si、希土類元素およびアルカリ土類金属元素を含有するもので、本発明は、例えば、BaTiO₃ 86~99モル%、MgO 0.2~2.0モル%、MnO 0.01~2.0モル%、Y₂O₃ 0.5~2.0モル%、Li₂O 0~4モル%、SiO₂ 0.5~4モル%からなるものである。

【0014】特に、高誘電率とするためには、BaTiO₃ 92~98.5モル%、MgO 0.2~1.0モル%、MnO 0.04~0.5モル%、Y₂O₃ 0.75~1.5モル%、Li₂O 0~0.5モル%、SiO₂ 0.5~4モル%からなることが望ましい。誘電体層中には、不純物としてAl、Zr、Fe、Na等が存在することがあるが、微量であれば特性上問題ない。また、粉砕時の粉砕ボールから、ボール成分が混入する場合もある。

【0015】この誘電体層の厚みは、3~15μmであることが望ましい。これは、誘電体層の厚みが3μmより薄いと誘電体層の作製が困難であるからであり、厚みが15μmよりも厚くなると、高容量化を図ることができなくなるからである。本発明の誘電体層の厚みは、高容量化および誘電体層の作製の容易性という観点から5~10μmであることが望ましい。

【0016】本発明の誘電体層は、BaTiO₃を主成分とした結晶粒子と、該結晶粒子間の粒界とから構成されるものである。

【0017】本発明では、BaTiO₃を主成分とした結晶粒子には、Si、希土類元素、アルカリ土類金属元素が固溶する場合もあるが、ごく僅かであり、その殆どが結晶粒子間の粒界中に存在するものである。これは、Si、希土類元素、アルカリ土類金属元素を含有するそれぞれの粉末を混合仮焼し、かつ、ガラス成分の熔融温度以上の、1250~1300℃の高温で焼成するためである。

【0018】このようなSi、希土類元素およびアルカリ土類金属元素がアモルファス相として存在する粒界が、誘電体層の破断面における全粒界個数のうち80%以上であることが必要である。Si、希土類元素およびアルカリ土類金属元素がアモルファス相として存在する粒界が全粒界個数のうち80%よりも少ない場合には、高温負荷寿命が短くなるからである。高温負荷寿命の延長という点から、Si、希土類元素およびアルカリ土類金属元素がアモルファス相として存在する粒界は全粒界

個数のうち90%以上であることが望ましい。本発明における粒界とは、3個以上の結晶粒子により形成された、いわゆる3重点を意味する。

【0019】希土類元素としてはY、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Dy、Ho、Er、Yb等があるが、これらのうちでも、Y、Ho、Er、Ybが高温負荷寿命の延長という点から望ましい。また、アルカリ土類金属元素としては、Mg、Ca、Sr、Ba等があるが、これらのうちでも、Mg、Baが高温負荷寿命の延長という点から望ましい。さらに、本発明の誘電体層を形成する元素として、焼結性という点からLi、K、B等を添加しても良いが、これらのうちでもLiが静電容量の温度特性という点から望ましい。

【0020】本発明の積層型コンデンサにおける内部電極はNiを主成分とするものであるが、例えば、NiにCu、Crを添加して構成しても良い。

【0021】本発明において、Si、希土類元素およびアルカリ土類金属元素がアモルファス相として存在する粒界が、誘電体層の破断面における全粒界個数のうち80%以上とするためには、Si、希土類元素、アルカリ土類金属元素を含有するそれぞれの酸化物粉末を混合し、仮焼、粉砕した粉末を用い、この粉末とBaTiO₃を混合し、Si、アルカリ土類金属元素等により構成されるガラス成分の熔融温度以上の、1250~1300℃の高温で焼成することにより得られる。

【0022】また、本発明では、2個のBaTiO₃粒子の間には、Siからなるアモルファス相が存在することが高温負荷寿命延長という点から望ましい。このように、2個のBaTiO₃粒子の間に、Siからなるアモルファス相を存在させるには、ガラス成分の熔融温度以上で焼成する必要がある。

【0023】本発明の積層型コンデンサは、先ず、Si、希土類元素、アルカリ土類金属元素を含有するそれぞれの粉末を混合し、大気中において800~1000℃で仮焼し、粉砕した粉末と、BaTiO₃粉末、その他の所望の粉末を混合し、これに有機バインダー等を添加し、ドクターブレード法等によりフィルム状に成形する。このフィルムに、Niを主成分とする電極用ペーストを例えばスクリーン印刷により印刷する。

【0024】電極用ペーストが形成されたフィルムを複数積層し、積層成形体を形成し、脱バインダー処理した後、これを酸素分圧 $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-7}$ Paの非還元性雰囲気中にて、ガラス成分の熔融温度以上の温度、1250~1300℃で焼成し、この磁器に外部電極を形成することにより、本発明の積層型コンデンサが得られる。焼成後に、800~1100℃において酸素分圧 $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-4}$ Paで1~5時間再酸化処理を行うことが高温負荷寿命延長という点から望ましい。

【0025】本発明における誘電体層のBaTiO₃粒子は、共振周波数の温度特性と誘電率向上という観点か

ら平均粒径0.3~1 μ mのものが望ましい。

【0026】

【実施例】

実施例1

出発原料として純度99%以上のBaCO₃粉末、TiO₂粉末を用い混合後、大気中において1150℃で1時間の仮焼にて固相反応させBaTiO₃粉末を合成し、微粉碎する。次にY₂O₃粉末、Li₂CO₃粉末、SiO₂粉末、MgO粉末を表1の組成となるように秤量し、混合後、大気中にて1000℃で2時間仮焼し、添加剤を得る。次に、合成微粉末BaTiO₃と、MnCO₃粉末に、前記添加剤を加えて、それぞれ表1の組成となるように秤量し、分散剤、分散媒とともにZrO₂ボールを用いたボールミルにて混合し、原料スラリーを調整した。

【0027】このスラリーに有機バインダー、可塑剤を加え、十分攪拌後ドクターブレード法によりフィルム状に成形した。このフィルムに、Niと分散剤、分散媒、有機バインダーからなる電極用ペーストをスクリーン印刷し、対向電極を印刷した。

【0028】このフィルムを積み重ね熱圧着後、縦3.5mm、横1.8mm、厚み0.75mmの積層成形体を得た。この積層成形体を大気中300℃、4時間で、脱バインダーを行った後、酸素分圧10⁻⁵~10⁻⁷Paに制御し、キャリアガスを窒素ガスとして1200~1350℃にて2時間焼成した。バレル研磨を行った後、磁器の端面にCuペーストを塗布して、850℃、窒素中で焼き付け、端子電極とし、本発明の積層型コンデンサを得た。

【0029】得られた積層型コンデンサは内部電極によ

り挟持された誘電体層を20層有し、その寸法は縦3mm、横1.5mmであり、一層当たりの厚み13 μ mであった。有効電極面積は2.86mm² (2.6mm×1.1mm)であった。

【0030】次にこれらのCu端子電極を形成した評価試料を室温にて48時間放置した後、周波数1.0kHz、入力信号レベル1.0Vrmsにて静電容量および誘電正接を測定した。静電容量から比誘電率を算出した。その後、直流50Vを1分間印加し、そのときの絶縁抵抗を測定した。

【0031】また、-55~125℃の温度範囲においても上記と同様の条件にて静電容量および誘電正接を測定し、+25℃での静電容量に対する各温度での静電容量の変化率を算出した。

【0032】また、得られた磁器のCu端子電極の代わりに、磁器の端面にAu電極をスパッタで形成し、高温負荷試験用試料とした。次にこれらの試料を温度300℃、電圧10Vの条件で、破壊までの寿命時間を測定した。

【0033】また、得られた誘電体層を薄片状に研磨後、10 μ m四方における3重点の存在数を透過電子顕微鏡(TEM)にて測定し、これらの粒界の電子回折像を観察し、非晶質か否かを判定して全粒界中における非晶質相からなる粒界の割合を求め、さらに非晶質相の粒界の構成元素をX線マイクロアナライザ(EPMA)により求めた。これらの結果を表2に示す。但し、絶縁抵抗は静電容量(C, μ F)と絶縁抵抗(R, M Ω)との積(CR, M Ω · μ F)で表わした。

【0034】

【表1】

| 試料 No. | 組成 (モル%) | | | | | | 焼成条件 | |
|-----------|--------------------|-----|------|-------------------------------|-------------------|------------------|---------------------|-------|
| | BaTiO ₃ | MgO | MnO | Y ₂ O ₃ | Li ₂ O | SiO ₂ | 酸素分圧 | 焼成温度 |
| 1 | 95.5 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| 2 | 94.5 | 2.0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| * 3 | 96.5 | 0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁷ Pa | 1250℃ |
| * 4 | 96.5 | 1.0 | 0.2 | 0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁷ Pa | 1250℃ |
| * 5 | 97.5 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1350℃ |
| 6 | 93.5 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 4.0 | 10 ⁻⁷ Pa | 1250℃ |
| * 7 | 93.5 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 4.0 | 10 ⁻⁷ Pa | 1200℃ |
| * 8 | 94.5 | 2.0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| * 9 | 94.5 | 2.0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1350℃ |
| 10 | 96.3 | 0.2 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻¹ Pa | 1250℃ |
| 11 | 95.69 | 1.0 | 0.01 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| 12 | 95.66 | 1.0 | 0.04 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| 13 | 95.2 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| 14 | 93.7 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| 15 | 96.0 | 1.0 | 0.2 | 0.5 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| 16 | 95.75 | 1.0 | 0.2 | 0.75 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| 17 | 94.5 | 1.0 | 0.2 | 2.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁷ Pa | 1250℃ |
| 18 | 95.8 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 0 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| 19 | 95.3 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 0.5 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| 20 | 93.8 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |
| 21 | 96.0 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 0.5 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300℃ |

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0035】

* * 【表2】

| 試料 No. | 非品質 割合 (%) | 比誘 電率 ε _r | 誘電 正接 (%) | 絶縁抵抗 CR積 ΩF | 静電容量の温度変化 (%) | | 高温負荷 寿命 (分) | 粒界組成 |
|-----------|------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------|-------------------|-------------------|
| | | | | | -55℃ | +125℃ | | |
| 1 | 91 | 2950 | 1.72 | 2450 | -12.5 | -1.0 | 48.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 2 | 85 | 3010 | 1.82 | 3200 | -14.7 | +1.7 | 42.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| * 3 | 62 | 3040 | 2.35 | 550 | -4.5 | +2.6 | 5.3 | Y, Si |
| * 4 | 53 | 2050 | 4.45 | 190 | -7.8 | -3.5 | 2.0 | Si, Ba, Mg |
| * 5 | 未焼結 | | | | | | | |
| 6 | 82 | 2810 | 1.60 | 2250 | -3.7 | -4.0 | 49.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| * 7 | 51 | 2760 | 2.54 | 1950 | -2.6 | +6.0 | 8.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| * 8 | 71 | 2900 | 2.75 | 2000 | -1.5 | +0.7 | 9.0 | Y, Si, Mg |
| * 9 | 70 | 3100 | 3.40 | 2100 | -9.7 | -7.0 | 2.0 | Y, Si, Ba, Mg, Ti |
| 10 | 86 | 3300 | 1.90 | 3300 | -4.5 | -1.0 | 52.0 | Y, Si, Ba |
| 11 | 86 | 2900 | 1.95 | 3000 | -13.5 | -3.0 | 49.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 12 | 85 | 2930 | 1.87 | 2910 | -12.9 | -2.5 | 53.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 13 | 90 | 2890 | 1.70 | 2630 | -10.5 | +1.9 | 56.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 14 | 85 | 2800 | 1.65 | 2420 | -10.0 | +1.5 | 58.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 15 | 84 | 3100 | 1.92 | 2980 | -13.7 | +2.3 | 42.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 16 | 91 | 3070 | 1.80 | 2860 | -13.3 | +1.3 | 62.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 17 | 82 | 2830 | 1.75 | 2250 | -9.5 | -5.3 | 58.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 18 | 81 | 3100 | 1.90 | 2480 | -14.7 | -1.5 | 59.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 19 | 89 | 3050 | 1.65 | 2510 | -10.3 | -2.3 | 58.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 20 | 85 | 2830 | 1.60 | 2620 | -5.6 | -4.8 | 52.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 21 | 80 | 2800 | 1.90 | 2210 | -13.5 | -8.6 | 48.0 | Y, Si, Ba, Mg |

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0036】これらの表1および表2からも明らかなように、3重点の組成がアルカリ土類元素を含まない試料

No. 3では高温負荷寿命が短く、Siを含まないNo. 5では焼結性が悪く、さらに希土類元素を含まないNo. 4でも高温負荷寿命が短い。これに対して、3重点の組成がSi、希土類元素、アルカリ土類元素を含むアモルファス相となっている本発明の試料は高温負荷寿命が長いことが判る。

【0037】また、焼成温度が1200℃と低い場合には（試料No. 7）、非晶質の割合が少なく、高温負荷寿命が短いことが判る。さらに、焼成温度が1350℃と高い場合には（試料No. 9）、非晶質の割合が少なく、

さらに、BaTiO₃の結晶粒子内にSiが固溶し、高温負荷寿命が短いことが判る。

【0038】さらに、本発明者等は、ガラス成分の仮焼を行うことなく、一括混合した後上記と同様にして焼成し、積層コンデンサを作成したところ、添加物が単独で粒界に存在しており、非晶質の割合は70%で、高温負荷寿命が9分と短かった。この例を試料No. 8に記す。

【0039】また、本発明者等は、試料No. 1について*

| 試料 No. | 組成 (モル%) | | | | | | 焼成条件 | | 再酸化処理条件 |
|-----------|--------------------|-----|-----|-------------------------------|-------------------|------------------|---------------------|------|------------------------------|
| | BaTiO ₃ | MgO | MnO | Y ₂ O ₃ | Li ₂ O | SiO ₂ | 酸素分圧 | 焼成温度 | |
| 1 | 85.5 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300 | 1000℃ 5h 10 ⁻³ Pa |
| 2 | 84.5 | 2.0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 2.0 | 10 ⁻⁶ Pa | 1300 | 1000℃ 5h 10 ⁻³ Pa |
| 3 | 83.5 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 0.3 | 4.0 | 10 ⁻¹ Pa | 1250 | 1000℃ 5h 10 ⁻³ Pa |

【0043】

※ ※【表4】

| 試料 No. | 非晶質 割合 (%) | 比誘 電率 ε _r | 誘電 正接 (%) | 絶縁抵抗 CR積 ΩF | 静電容量の温度変化 (%) -55℃ +125℃ | 高温負荷 寿命 (分) | 粒界組成 |
|-----------|------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|---------------|
| 1 | 90 | 2920 | 1.70 | 2780 | -10.5 +0.0 | 72.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 2 | 85 | 2990 | 1.77 | 3400 | -1.5 +2.7 | 88.0 | Y, Si, Ba, Mg |
| 3 | 85 | 2800 | 1.50 | 2650 | -1.8 -2.0 | 80.0 | Y, Si, Ba, Mg |

【0044】表3, 4からも明らかなように、焼成後に再酸化処理を行った場合には、高温負荷寿命がさらに向上していることが判る。

【0045】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の積層型コン★

* 2粒子間において存在する元素およびその存在形態を、TEMおよびEPMAにより測定した結果、2粒子の粒界にはSiがアモルファスとして存在していることが判った。

【0040】実施例2

上記実施例1と同様にして、積層成形体を作成し、焼成した後、1000℃、窒素中で2時間再酸化処理を行った。パレル研磨を行った後、磁器の端面にCuペーストを塗布して、850℃、窒素中で焼き付け、端子電極とし、実施例1と同様の形状の積層型コンデンサを得た。

【0041】次に、上記実施例1と同様にして、比誘電率、誘電正接、絶縁抵抗、静電容量の温度変化率、高温負荷寿命を測定し、粒界の存在数、非晶質である粒界の割合、粒界の構成元素を求めた。この結果を表3, 4に示す。

【0042】

【表3】

★デンサは酸素分圧がNi/NiOの平行酸素分圧以下の焼成条件で焼成しても、高温負荷寿命において優れた特性を示すものであることから、ニッケルを主成分とする内部電極を用いた積層型コンデンサとして優れたものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01G 4/12

識別記号

358

庁内整理番号

FI

C04B 35/46

技術表示箇所

D